

УДК 621.793.71

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАЗМЕННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТВЕРДОЙ СМАЗКИ

доктор техн. наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси Пантелеенко Ф.И

Белорусский национальный технический университет

E-mail: alex_1895@mail.ru

Статья посвящена исследованию структуры плазменных износостойких покрытий на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки. Рассмотрены структура покрытий, его химический и фазовый состав, оказывают определяющее влияние на физико-механические свойства покрытий, в частности на пористость, прочность сцепления и износостойкость.

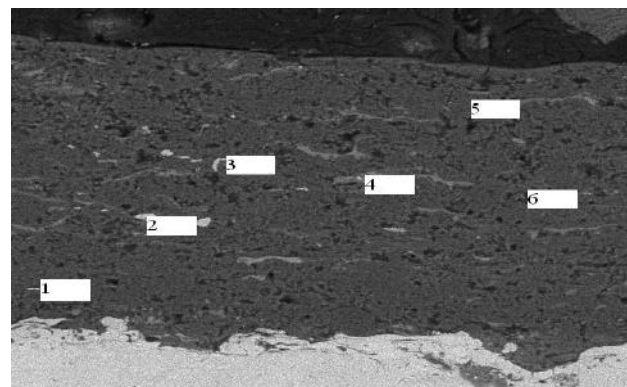
Введение. Вследствие применения высокотемпературных газовых струй, использование плазменного напыления наиболее эффективно для нанесения покрытий из тугоплавких материалов, которые имеют высокую прочность связи в кристаллической решетке и одновременно обладают высокой когезионной прочностью, твердостью, износостойкостью. Разработка и создание композиционных керамических материалов обусловлено необходимостью улучшения свойств износостойких плазменных покрытий, так как в отличие от механических смесей порошков, только в композиционных порошках могут одновременно находиться в заданном состоянии, разнородные по физическому и химическому составу вещества, элементы, соединения, что дает возможность достигать новых эффектов при использовании таких материалов для нанесения покрытий. Необходимо также отметить, что применяемая технология изготовления композиционного порошка должна также обеспечивать придание частицам свойств, способствующих формированию заданной структуры покрытий. Наиболее широкое применение для нанесения керамических покрытий, в том числе из материалов на основе оксида алюминия-оксида титана, получил метод плазменного напыления [1]. Покрытия на основе оксида алюминия-оксида титана с добавками твердой смазки отличаются от покрытий из чистых оксидов лучшей пластичностью и повышенной стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, а также обладают меньшими значениями пористости, равномерностью структуры и изотропностью свойств [1-5]. Снижение пористости покрытий системы объясняется тем, что при введении в высокотемпературную газовую струю композиционного материала в первую очередь плавится твердая смазка и обволакивает зерна оксида. Так как температура плавления твердых смазок меньше температуры плавления оксидов, то такое распределение компонентов в частице способствует лучшему «заплавлению» пор между частицами оксидов в покрытии, вследствие чего пористость покрытий уменьшается. Работоспособность нанесенных материалов определяется их структурой. Структура покрытий, его химический и фазовый состав оказывают определяющее влияние на физико-механические свойства покрытий, в частности на пористость, прочность сцепления и износостойкость. В свою очередь формируемые на подложке в процессе напыления структура и состав покрытия зависят от энергетических характеристик процесса плазменного напыления, эффективности теплообменных процессов между дисперсной и газовой фазами высокотемпературной плазменной струи, а также от состава, структуры и свойств применяемых материалов.

Исследование структуры износостойких покрытий на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для плазменного напыления износостойких покрытий. Нанесение покрытия производили на следующих режимах работы оборудования: напыление подслоя покрытия (порошок ПН85Ю15) толщиной 0,05-0,1 мм: расход азота 50 л/мин; ток электрической дуги $I=350$ А; мощность электрической дуги $N=30$ кВт; расход порошка $R_{пор.}=3$ кг/ч, дистанция напыления-100 мм. Напыление износостойкого слоя из порошков оксидной керамики толщиной 0.3-0,35 мм проводились на

оптимизированных режимах: сила тока $I=550\text{A}$; значении расхода плазмообразующего газа азота для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (CBC)- 55 л/мин, для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ - 50 л/мин, дистанции напыления $L=100\text{ мм}$; мощность электрической дуги $N=45\text{ кВт}$; расход порошка $R_{\text{пор.}}=3,5\text{ кг/ч}$. Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное содержание фаз и равномерность их распределения определяли на сканирующем электронном микроскопе “Nanolab-7” при увеличении от 1000 до 10000 раз. Количественные оценки параметров определялись как усредненные по пяти измерениям. Прочность сцепления определяли на отрывной машине “Instron”. На рис.1 а приведены микроstructures плазменного покрытия из порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{CaF}_2\text{-Ni})$, полученного методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием [6]. На рис.1б приведены микроstructure плазменных покрытий из порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{CaF}_2\text{-Ni})$, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [7]. В плазменных покрытиях из порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{CaF}_2\text{-Ni})$, полученного методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием четко проявляются межчастичные и межслойные границы. Покрытия характеризуются наличием пористости до 10% и неравномерным распределением фазовых составляющих.



а



б

Рис. 1. Микроstructure плазменного покрытия из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{CaF}_2\text{-Ni})$, а-полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием (x500); б- полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (x500).

Плазменных покрытиях из порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{CaF}_2\text{-Ni})$, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза имеют плотную однородную систему, в которой слабо появляются межслойные границы. Покрытия характеризуются наличием пористости до 5% , равномерным распределением фазовых составляющих. Для количественной оценки равномерности распределения оксидной фазы, от которой зависит работоспособность износостойких покрытий, металлографический анализ образцов дополнен замерами микротвердости. Значения микротвердости являются интегральной характеристикой материала покрытий, поскольку измерить микротвердость отдельных структурных составляющих в ряде случаев не представляется возможным из-за их малых размеров. Измерения проводили при нагрузках на индентор 0,490 Н, поскольку при более высоких нагрузках появляются трещины. Результаты замеров представлены в таблице 1. Анализируя данные таблицы 1, необходимо отметить, имеют место достаточно стабильные пределы изменения микротвердости в поясах замеров по длине поперечных сечений напыленных материалов. При этом верхним пределам соответствуют рабочие поверхностные

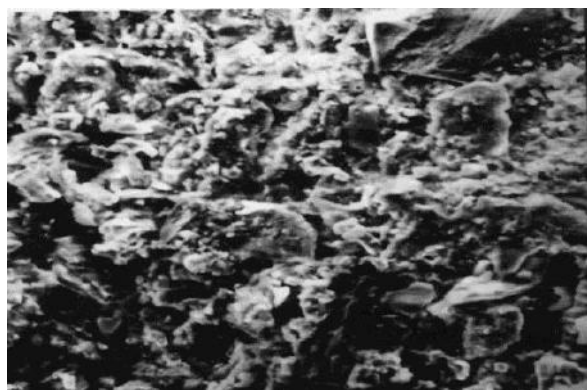
зоны покрытий. Таким образом, наблюдается стабильное распределение твердой оксидной фазы в объемах напыленных материалов и отсутствуют поверхностные зоны с дефицитом таких включений, что положительно влияет на работоспособность исследуемых износостойких покрытий. При плазменном напылении порошков, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, формируется покрытие с более высокой микротвердостью, по сравнению с порошками, полученными методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, что обусловлено снижением пористости и повышением однородности покрытий.

Таблица 1

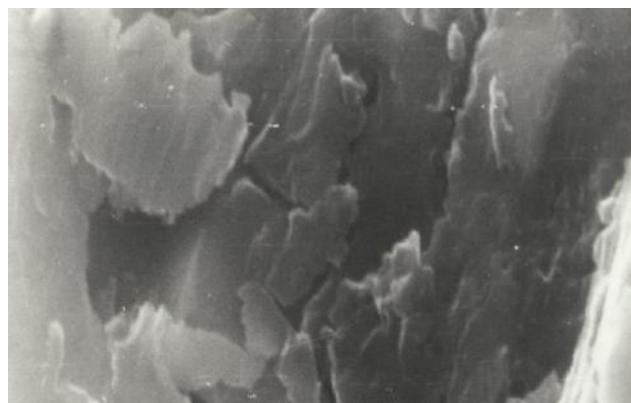
Микротвердость напыленных покрытий

Покрытие	Микротвердость, Мпа				
	Пояса замеров по длине поперечного сечения покрытия				
	1	2	3	4	5
Агломераты $Al_2O_3-TiO_2-12\% (CaF_2-Ni)$	5764-8182	5564- 8649	5877-8805	5945-8950	6027-9014
СВС-порошки $Al_2O_3-TiO_2-12\% (CaF_2-Ni)$	6070-8502	976- 9096	6110-9205	6924-9495	7100-9547

На плотность покрытий, характер распределения фаз, а так же на прочностные характеристики –износостойкость и прочность сцепления большое влияние оказывает зернистость покрытий. Результаты фрактографического анализа изломов покрытий показывают, что использования для напыления порошков, полученных методом СВС (рис. 2а), состоящих из мелкодисперсных частиц, приводит к формированию более мелкозернистой структуры. по сравнению со структурой покрытий из агломератных порошков (рис.2б).



а



б

Рис. 2. Поверхность излома покрытия из порошка $Al_2O_3-TiO_2-12\% (CaF_2-Ni)$: а-СВС; б- агломерат ($\times 10000$)

Из анализа результатов микрорентгеноспектрального анализа, проведенного для определения качественного распределения элементов видно, что характер распределения элементов в покрытии зависит от распределения элементов в частицах порошков. При рентгеноструктурном анализе были обнаружены отличия в фазовом составе покрытий из порошков $Al_2O_3-TiO_2-12\% (CaF_2-Ni)$, полученных методом агломерирования и СВС. В покрытии из агломератов наблюдаются фазы $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 (рутил), CaF_2 , комплексные оксиды $Ti-Al-Ca-O$, небольшое количество $\alpha-Al_2O_3$. Структура покрытия из порошков, полученных методом СВС, ламинарная с ярко выраженной гетерогенностью, о чем свидетельствует изменение окраски оксидных ламелей по сечению от светло - до темно-

серой и увеличение микротвёрдости от 6070 до 11900 Н/мм², в них находятся включения твердой смазки (черного цвета). Согласно результатам РСФА, покрытие Al₂O₃-TiO₂-12% (CaF₂-Ni) состоит из α- Al₂O₃, γ- Al₂O₃ эвтектика Al₂TiO, TiO₂, Ti₃O₅, комплексные оксиды Ti- Al -Ca-O, CaF₂. Данные исследования позволяют сделать вывод, что при напылении агломерированных порошков происходит недостаточное взаимодействие между Al₂O₃ и TiO₂, а фаза α- Al₂O₃ трансформируется в α- Al₂O₃ в основном за счет быстрого охлаждения частицы на подложке. СВС-порошки, обладая равномерным распределением мелкодисперсных компонентов в объеме частицы, лучше проплавляются в плазменной струе, за счет чего происходит более интенсивное химическое взаимодействие всех составляющих компонентов в расплаве. Таким образом при остывании расплава на подложке формируется эвтектика Al₂TiO, обладающая наименьшей межфазной энергией образования. Та часть компонентов, которая не вступает во взаимодействие между собой при расплавлении СВС-порошков испытывает такие же фазовые превращения как и при напылении агломератов. Результаты проведенных исследований структуры и фазового состава покрытий позволяют сделать вывод о том, что технология изготовления порошка оказывает преобладающее влияние на формирование структуры покрытия. Применение СВС-порошков, в отличие от агломератов, позволяет формировать высокоплотное покрытие эвтектического состава, способствующее повышению физико-механических свойств.

ВЫВОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Структура покрытий, его химический и фазовый состав оказывают определяющее влияние на физико-механические свойства покрытий, в частности на пористость, прочность сцепления и износостойкость. В свою очередь формируемые на подложке в процессе напыления структура и состав покрытия зависят от энергетических характеристик процесса плазменного напыления, эффективности теплообменных процессов между дисперсной и газовой фазами высокотемпературной плазменной струи, а также от состава, структуры и свойств применяемых материалов.

2. Наблюдается стабильное распределение твердой оксидной фазы в объемах напыленных материалов и отсутствуют поверхностные зоны с дефицитом таких включений, что положительно влияет на работоспособность исследуемых износостойких покрытий. При плазменном напылении порошков, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, формируется покрытие с более высокой микротвердостью, по сравнению с порошками, полученными методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, что обусловлено снижением пористости и повышением однородности покрытий.

3. При рентгеноструктурном анализе обнаружены отличия в фазовом составе покрытий полученных из порошков AlO₂-TiO₂-12% (CaF₂-Ni), полученных методом агломерирования и СВС. В покрытиях из агломератов наблюдаются фазы γ- Al₂O₃, TiO₂ (рутил), CaF₂, комплексные оксиды Ti- Al -Ca-O, небольшое количество α -Al₂O₃. Структура покрытия из порошков, полученных методом СВС, ламинарная с ярко выраженной гетерогенностью, о чем свидетельствует изменение окраски оксидных ламелей по сечению от светло - до темно-серой и увеличение микротвёрдости от 6070 до 11900 Н/мм², в них находятся включения твердой смазки (черного цвета). Согласно результатам РСФА, покрытие Al₂O₃-TiO₂-12% (CaF₂-Ni) состоит из α- Al₂O₃, γ- Al₂O₃ эвтектика Al₂TiO, TiO₂, Ti₃O₅, комплексные оксиды Ti- Al -Ca-O, CaF₂. Данные исследования позволяют сделать вывод, что при напылении агломерированных порошков происходит недостаточное взаимодействие между Al₂O₃ и TiO₂, а фаза α- Al₂O₃ трансформируется в α- Al₂O₃ в основном за счет быстрого охлаждения частицы на подложке. СВС-порошки, обладая равномерным распределением мелкодисперсных компонентов в объеме частицы, лучше проплаваются в плазменной струе, за счет чего происходит более интенсивное химическое взаимодействие всех составляющих компонентов в расплаве. Таким образом при остывании расплава на подложке формируется эвтектика Al₂TiO, обладающая наименьшей межфазной

энергией образования. Та часть компонентов, которая не вступает во взаимодействие между собой при расплавлении СВС-порошков испытывает такие же фазовые превращения как и при напылении агломератов. Результаты проведенных исследований структуры и фазового состава покрытий позволяют сделать вывод о том, что технология изготовления порошка оказывает преобладающее влияние на формирование структуры покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пантелеенко, Ф.И. Разработка композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления / Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Девойно О.Г., Пантелеенко А.Ф., Оковитый В.В. // "Наука и техника". БНТУ - Минск, 2012.-Вып.4.- С.17-22.

2. Пантелеенко, Ф.И. Разработка технологического процесса плазменного напыления покрытий на детали коробок передач энергонасыщенных тракторов / Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Пантелеенко А.Ф. // Труды ГОСНИТИ, Том 110, часть 2. Москва, 2012. С.19-22.

3. Оковитый, В.А. Плазменные износостойкие покрытия с включением твердой смазки / Оковитый В.А. // Сварочное производство-М., 2002. - №6. - С.41-43

4. Оковитый, В.А. Триботехнические испытания образцов аморфизированных плазменных композиционных покрытий с включением твердой смазки / Оковитый В.А., Шевцов А.И., Ильющенко А.Ф., Девойно О.Г., Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.В. // Вестник Брестского государственного технического университета. Машиностроение.- Брест, 2008. - Вып.- С.2-6 .

5. Оковитый, В.А. Керамический материал системы оксид титана-оксид алюминия - твердая смазка / Оковитый В.А., Девойно О.Г., Пантелеенко А.Ф., Оковитый В.В. // Вестник Белорусского национального технического университета. БНТУ - Минск, 2011.-Вып.1.- С. 16-20.

6. Патент № 12435 РБ МПК C04B 35/10.. Способ получения композиционного керамического материала для нанесения износостойких покрытий / Оковитый В.А., Ильющенко А.Ф., Шевцов А.И., Соболевский С.Б.-№ а 20070660 ; заявл. 31.05.2007; Бюл.№ 5, 2008.

7. Пат.№ 13690 РБ МПК C04B 35/10.. Способ получения композиционного керамического материала. / Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Девойно О.Г., Пантелеенко А.Ф., Оковитый В.В. Заявитель и патентообладатель БНТУ-№ заявки а 20090464 ; заявл. 30.03.2009; Бюл.№ 5, 2010.

8. Пат. № 12143 РБ МПК C 23 4/18/. Способ нанесения износостойких покрытий. Оковитый В.А., Ильющенко А.Ф., Шевцов А.И., Асташинский В.М., Соболевский С.Б. Заявитель – ГНУ Институт порошковой металлургии. - № а 20070598; заявл. 21.05.07; опубл. 20.04.09 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. - № 4. С. 120.